

明 細 書

面衝撃安定性に優れた樹脂組成物

技術分野

- [0001] 本発明は樹脂組成物に関する。更に詳細には、本発明は低温面衝撃強度のバラツキが小さく、加熱処理後の引張伸度の低下と成形体の変色が大幅に抑制され、熔融温度における滞留後の衝撃強度に優れた樹脂組成物に関する。

背景技術

- [0002] ポリアミドーポリフェニレンエーテル系材料はその優れた機械的特性、耐熱性、耐油性等から、特に車両用途においては、ボディパネル、フューエルフラッパー、ドアミラーシェル、ホイールキャップ、エアコン用ブロワーファン、リレーブロック等、種々の用途に使用されている。これらの部品は、広い温度範囲での安定した特性の維持が求められている。そのため、熱エージング後の優れた機械的特性や耐変色性、及び低温状態における高い衝撃強度等が求められている。
- [0003] 熱エージング後での機械的強度を高める技術としては、例えば特許文献1及び特許文献2に、銅化合物を配合する技術の開示がある。しかしながら、上述した技術では、確かに熱エージング後の機械的特性等を改善することはできるが、銅を含有させることにより、熱エージング後の成形片が大きく変色してしまい、用途や色に制限が生じるといった問題点がある。
- [0004] また、耐変色性を向上させる技術としては、例えば特許文献3～5に、二酸化チタンを配合する技術の開示がある。しかしながら、これらの技術は主としてポリアミドーポリフェニレンエーテル系材料の光変色を抑制するための技術であり、上述したような高温環境下での暴露による変色の抑制にはあまり効果を奏しない。二酸化チタンを多量に配合した系においては、若干の効果は認められるものの、機械的特性が低下し、熱エージング後での高い機械的強度という市場の要求には適合しなくなってしまう。
- [0005] ポリアミドーポリフェニレンエーテル系材料の面衝撃強度を高める技術としては、例えば特許文献6には、特定粘度のブロック共重合体を用い、特定温度で熔融混練し

て該ブロック共重合体のネットワーク構造を形成させる技術の開示がある。また、特許文献7には、ポリフェニレンエーテル分散粒子の半数以上を $1.0\mu\text{m}$ 以下の分散径で分散させ、更に、ポリアミドとポリフェニレンエーテルの各末端基の濃度等を特定の範囲内とする技術の開示がある。しかし、上述した技術では、実用的な面衝撃強度の改善には不十分であることが最近になり判明してきた。すなわち、上述した技術で得られる樹脂組成物は、平板状成形体においては面衝撃強度の向上は見られるものの、実用に供されているような立体的な形状を有している成形片においては効果が充分ではない。例えば、ボディパネル、フューエルフラッパー、ドアミラーシェル、ホイールキャップ、エアコン用ブロワーファン等の車両用途の成形体はすべて曲面を有している。つまり、ポリアミド-ポリフェニレンエーテル系材料に対して市場が本当に要求している性能は、曲面部への衝撃に対する低温時の面衝撃強度である。

[0006] 通常、ポリアミド-ポリフェニレンエーテル系材料は、平板状成形片に対する低温時の面衝撃強度測定において比較的高い標準偏差を持っている(低温時の面衝撃強度のバラツキが比較的大きい材料である)。成形体の曲面部への低温時の面衝撃強度は、平板状成形片において十分な面衝撃強度を有している組成物であっても、平板状成形片に対する面衝撃強度に比べてさらに測定結果にバラツキを生じやすく、結果として平均値が低くなるという現象が起こる。つまり、成形体の曲面部への面衝撃強度を高めるためには、平板状成形片への低温面衝撃強度において、より安定したバラツキのない面衝撃強度を有する樹脂組成物が必要となることは明らかである。

[0007] また、自動車のボディーパネル、フューエルフラッパー、ドアミラーシェルといった大型成形体の場合は、型締め圧力が数千トクラスの大型成形機を使用するため、成形機のシリンダー内における樹脂の滞留時間が長くなり、機械的特性(特に耐衝撃性)の大幅な低下が発生しやすくなるという問題点がある。これらの成形機内での滞留後の安定性に関しては、上述したような技術では充分ではなく、改善が求められていた。

[0008] 特許文献1: 米国特許第4857575号明細書

特許文献2: 特開平6-157894号公報

特許文献3: 特開平5-306368号公報

特許文献4:特開平5-295250号公報

特許文献5:特開平6-287446号公報

特許文献6:特開昭63-92668号公報

特許文献7:特開2002-338805号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0009] 本発明の目的の一つは、低温における面衝撃強度に優れるだけでなく、その値のばらつきが小さく、曲面を有する成形体にした際の面衝撃強度に優れ、加熱処理後の引張伸度の低下と成形体の変色が大幅に抑制され、熔融温度における滞留後の衝撃強度に優れる樹脂組成物を提供することである。本発明のもう一つの目的は、そのような樹脂組成物からなる成形体を提供することである。

課題を解決するための手段

- [0010] 本発明者らは上記課題を解決するため鋭意検討を重ねた結果、銅、及び二酸化チタン及び／又はカーボンブラックを含むポリアミド-ポリフェニレンエーテル樹脂組成物において、分散相の分散状態(すなわち、分散相の体積平均粒子径と数平均粒子径の比)を特定の範囲に制御し、かつ組成物中のポリフェニレンエーテルの重量平均分子量を特定の範囲に制御した樹脂組成物とその目的に適合しうることを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

本発明の上記及びその他の諸目的、諸特徴並びに諸利益は、以下の詳細な説明及び請求の範囲から当業者にとって明らかになるであろう。

- [0011] 即ち、本発明の態様は以下の通りである。

(1) (a) ポリアミド; (b) ポリフェニレンエーテル; (c) 少なくとも1種の部分水素添加ブロック共重合体; (d) 銅; 及び (e) 二酸化チタン及び／又はカーボンブラック、を含む樹脂組成物であって、

該 (b) ポリフェニレンエーテルの組成物中における重量平均分子量が45,000〜65,000の範囲内であり、

該 (c) 部分水素添加ブロック共重合体は、芳香族ビニル化合物ブロック(A)と共役ジエン化合物ブロック(B)から構成される、ABA型及び／またはABAB型ブロック共

重合体の部分水素添加物であり、

該(d)銅の含有量が、樹脂組成物の全質量に基づいて1〜20質量ppmであり、

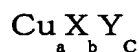
該(e)二酸化チタン及び／又はカーボンブラックの含有量が、樹脂組成物の全質量に基づいて0.1〜2質量%であり、

該(a)ポリアミドが連続相を形成し、該(b)ポリフェニレンエーテルが該連続相中に分散して分散相を形成し、該(c)部分水素添加ブロック共重合体が該(a)ポリアミドの連続相及び該(b)ポリフェニレンエーテルの分散相から選ばれる少なくとも1つの相に存在し、それによって、該(c)部分水素添加ブロック共重合体が該(b)ポリフェニレンエーテルの分散相に存在するときには、該(c)部分水素添加ブロック共重合体は該(b)ポリフェニレンエーテルと共に分散相を形成し、該(c)部分水素添加ブロック共重合体が該(a)ポリアミドの連続相に存在するときには、該(c)部分水素添加ブロック共重合体は単独で、該(b)ポリフェニレンエーテルの分散相とは別の分散相を形成しており、

該(a)ポリアミド中に分散している、該(b)ポリフェニレンエーテル及び／又は該(c)部分水素添加ブロック共重合体を含む分散相の体積平均粒子径(Dv)と数平均粒子径(Dn)の比(Dv/Dn)が2.0〜5.0の範囲内である、上記樹脂組成物。

(2) 該(d)銅の含有量が樹脂組成物の全質量に基づいて1〜10質量ppmである、上記(1)記載の樹脂組成物。

(3) 該(d)銅が、式：



(上式中、Cuは銅を表し、Xは、OH、CH₃COO、SO₄、CNから選ばれる基を表し、Yは酸素又はハロゲンを表す。また、a、b及びcは0〜7の整数を表すが、aが0になることはない。)

で表される、上記(1)記載の樹脂組成物。

(4) Dv/Dnが2.5〜5.0の範囲内である、上記(1)記載の樹脂組成物。

(5) 該(b)ポリフェニレンエーテルの組成物中における重量平均分子量が45,000〜58,000の範囲内である、上記(1)記載の樹脂組成物。

(6) 該(b)ポリフェニレンエーテルとして、重量平均分子量の異なる2種以上のポリフ

エニレンエーテルの混合物を用いる、上記(1)記載の樹脂組成物。

(7) 該(b)ポリフェニレンエーテルとして、官能化されたポリフェニレンエーテルと官能化されていないポリフェニレンエーテルの混合物を用いる、上記(1)記載の樹脂組成物。

(8) 該(a)ポリアミドがポリアミド6, 6である、上記(1)記載の樹脂組成物。

(9) 該(a)ポリアミドとして、該(d)銅があらかじめ含有しているポリアミドを含む、上記(1)記載の樹脂組成物。

(10) 該(a)ポリアミドとして、該(d)銅を10ppm以上150ppm以下の含有量で含有するポリアミドと、該(d)銅を0ppm以上10ppm未満の含有量で含有するポリアミドの少なくとも2種のポリアミド成分を含む、上記(9)記載の樹脂組成物。

(11) 該(c)部分水素添加ブロック共重合体として、数平均分子量が200, 000〜300, 000の少なくとも1つの部分水素添加ブロック共重合体を含む、上記(1)記載の樹脂組成物。

(12) 該(b)ポリフェニレンエーテルとして、2, 6-ジメチルフェノールと2, 3, 6-トリメチルフェノールとの(b-1)ポリフェニレンエーテル共重合体を含み、

該(b-1)ポリフェニレンエーテル共重合体の各単量体ユニットが、該(b-1)ポリフェニレンエーテル共重合体の全質量に基づいて、80〜90質量%の2, 6-ジメチルフェノールと10〜20質量%の2, 3, 6-トリメチルフェノールで構成される、上記(1)記載の樹脂組成物。

(13) 該(e)二酸化チタン及び／またはカーボンブラックが、該(a)ポリアミドの少なくとも一部とあらかじめ混合された後、該(b)ポリフェニレンエーテル及び該(c)部分水素添加ブロック共重合体と混合される、上記(1)記載の樹脂組成物。

(14) 該(e)成分として、DBP吸収量(ASTM D2414に準拠して測定)が100cc/100g以下のカーボンブラックを用いる、上記(1)記載の樹脂組成物。

(15) 更に、(f)鉄を、樹脂組成物の全質量に基づいて300質量ppm以下の含有量で含有する、上記(1)記載の樹脂組成物。

(16) 該(f)鉄が、式：



(式中、Feは鉄を表し、Xは、OH、 CH_3COO 、 SO_4 、CNから選ばれる基を表し、Yは酸素又はハロゲンを表す。また、a、b及びCは0〜7の整数を表すが、aが0になることはない。)

で表される、上記(15)記載の樹脂組成物。

(17) 上記(1)記載の樹脂組成物よりなる成形体。

(18) 成形体外面上に、半径200〜400mmの範囲内の曲面を有する、上記(17)記載の成形体。

(19) 車両用部品である、上記(17)記載の成形体。

(20) 車両外装材である、上記(17)記載の成形体。

本発明の上記及びその他の諸目的、諸特徴並びに諸利益は、以下の詳細な説明及び請求の範囲から当業者にとって明らかになるであろう。

発明を実施するための最良の形態

[0012] 以下、本発明を詳細に説明する。

本発明においては、

(a) ポリアミド; (b) ポリフェニレンエーテル; (c) 少なくとも1種の部分水素添加ブロック共重合体; (d) 銅; 及び (e) 二酸化チタン及び／又はカーボンブラック、を含む樹脂組成物であって、

該(b)ポリフェニレンエーテルの組成物中における重量平均分子量が45,000〜65,000の範囲内であり、

該(c)部分水素添加ブロック共重合体は、芳香族ビニル化合物ブロック(A)と共役ジエン化合物ブロック(B)から構成される、ABA型及び／またはABAB型ブロック共重合体の部分水素添加物であり、

該(d)銅の含有量が、樹脂組成物の全質量に基づいて1〜20質量ppmであり、

該(e)二酸化チタン及び／又はカーボンブラックの含有量が、樹脂組成物の全質量に基づいて0.1〜2質量%であり、

該(a)ポリアミドが連続相を形成し、該(b)ポリフェニレンエーテルが該連続相中に分散して分散相を形成し、該(c)部分水素添加ブロック共重合体が該(a)ポリアミドの連続相及び該(b)ポリフェニレンエーテルの分散相から選ばれる少なくとも1つの相

に存在し、

該(a)ポリアミド中に分散している、該(b)ポリフェニレンエーテル、または該(b)ポリフェニレンエーテルと該(c)部分水素添加ブロック共重合体の両方を含む分散相の体積平均粒子径(Dv)と数平均粒子径(Dn)の比(Dv/Dn)が2.0〜5.0の範囲内である、上記樹脂組成物が提供される。

- [0013] 本発明の樹脂組成物において使用することのできる(a)ポリアミドの種類としては、ポリマーの繰り返し構造中にアミド結合{—NH—C(=O)—}を有するものであれば、いずれも使用することが可能である。一般にポリアミドは、ラクタム類の開環重合、ジアミンとジカルボン酸の重縮合、アミノカルボン酸の重縮合などによって得られるが、これらに限定されるものではない。
- [0014] 上記ジアミンとしては大別して脂肪族、脂環式および芳香族ジアミンが挙げられる。具体例としては、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ウンデカメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミン、トリデカメチレンジアミン、2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンジアミン、2, 4, 4-トリメチルヘキサメチレンジアミン、5-メチルノナメチレンジアミン、1, 3-ビスアミノメチルシクロヘキサン、1, 4-ビスアミノメチルシクロヘキサン、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、m-キシリレンジアミン、p-キシリレンジアミンが挙げられる。
- [0015] ジカルボン酸としては、大別して脂肪族、脂環式および芳香族ジカルボン酸が挙げられる。具体例としては、アジピン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン二酸、1, 1, 3-トリデカン二酸、1, 3-シクロヘキサンジカルボン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、ダイマー酸などが挙げられる。
- ラクタム類としては、具体的にはε-カプロラクタム、エナントラクタム、ω-ラウロラクタムなどが挙げられる。
- また、アミノカルボン酸としては、具体的にはε-アミノカプロン酸、7-アミノヘプタン酸、8-アミノオクタン酸、9-アミノノナン酸、11-アミノウンデカン酸、12-アミノドデカン酸、13-アミノトリデカン酸などが挙げられる。
- [0016] 本発明においては、これらラクタム類、ジアミン、ジカルボン酸、ω-アミノカルボン酸を、単独あるいは二種以上の混合物にして重縮合を行って得られる共重合ポリアミ

ド類はいずれも使用することができる。

また、これらラクタム類、ジアミン、ジカルボン酸、 ω アミノカルボン酸を重合反応機内で低分子量のオリゴマーの段階まで重合し、押出機等で高分子量化したものも好適に使用することができる。

[0017] 特に本発明で有用に用いることのできるポリアミドとしては、ポリアミド6、ポリアミド6, 6、ポリアミド4, 6、ポリアミド11、ポリアミド12、ポリアミド6, 10、ポリアミド6, 12、ポリアミド6/6, 6、ポリアミド6/6, 12、ポリアミドMXD(m-キシリレンジアミン)/6、ポリアミド6, T、ポリアミド6, I、ポリアミド6/6, T、ポリアミド6/6, I、ポリアミド6, 6/6, T、ポリアミド6, 6/6, I、ポリアミド6/6, T/6, I、ポリアミド6, 6/6, T/6, I、ポリアミド6/12/6, T、ポリアミド6, 6/12/6, T、ポリアミド6/12/6, I、ポリアミド6, 6/12/6, Iなどが挙げられ、複数のポリアミドを押出機等で共重合化したポリアミド類も使用することができる。好ましいポリアミドは、ポリアミド6、ポリアミド6, 6、ポリアミド6/6, 6及び、それらの混合物であり、最も好ましくはポリアミド6, 6である。

[0018] 本発明で使用されるポリアミドの好ましい数平均分子量は5, 000〜100, 000であり、より好ましくは10, 000〜30, 000である。

本発明におけるポリアミドの分子量はこれらに限定されるものではなく、分子量の異なる複数のポリアミドの混合物であっても良い。例えば数平均分子量10, 000以下の低分子量ポリアミドと、30, 000以上の高分子量ポリアミドの混合物、数平均分子量10, 000以下の低分子量ポリアミドと、15, 000程度の一般的なポリアミドの混合物等である。

[0019] ポリアミドの末端基は、ポリフェニレンエーテルとの反応に関与する。ポリアミドは末端基として一般にアミノ基、カルボキシル基を有しているが、一般的にカルボキシル基濃度が高くなると、耐衝撃性が低下し、流動性が向上する。逆にアミノ基濃度が高くなると耐衝撃性が向上し、流動性が低下する。

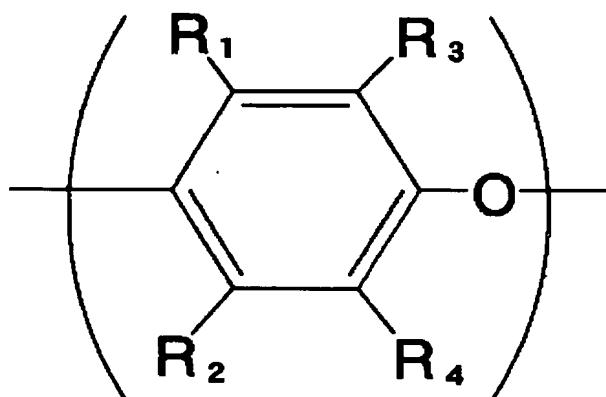
本発明におけるポリアミド末端基のアミノ基/カルボキシル基濃度比は、好ましくは9/1〜1/9であり、より好ましくは8/2〜1/9、更に好ましくは6/4〜1/9である。また、末端のアミノ基の濃度としては少なくとも10ミリ当量/kgであることが好ましい。更に好ましくは30ミリ当量/kg以上である。

[0020] これらポリアミドの末端基の調整方法は、公知の方法を用いることができる。具体的にはポリアミドの重合時に所定の末端濃度となるようにジアミン類やジカルボン酸類、モノカルボン酸類などを添加する方法が挙げられる。

[0021] 本発明において2種以上のポリアミドを併用することは有効である。具体的には分子量及び／または末端官能基濃度の異なる少なくとも2種のポリアミドの混合物を用いることにより、低温時の面衝撃強度をさらに高めることができる。更に、ポリアミドに添加しても良いとされている公知の添加剤等もポリアミド100質量部に対して10質量部未満の量で添加しても構わない。

[0022] 本発明で利用できる(b)ポリフェニレンエーテルとは、以下に示す式の構造単位からなる、ホモ重合体及び／または共重合体である。

[化1]



〔 R_1 〜 R_4 は、それぞれ独立して、水素、ハロゲン、第一級もしくは第二級の低級アルキル、フェニル、ハロアルキル、アミノアルキル、炭化水素オキシ、又はハロ炭化水素オキシ(但し、少なくとも2個の炭素原子がハロゲン原子と酸素原子を隔てている)を表す。〕

[0023] 本発明のポリフェニレンエーテルの具体的な例としては、例えば、ポリ(2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレンエーテル)、ポリ(2-メチル-6-エチル-1, 4-フェニレンエーテル)、ポリ(2-メチル-6-フェニル-1, 4-フェニレンエーテル)、ポリ(2, 6-ジクロロ-1, 4-フェニレンエーテル)等が挙げられる。さらに2, 6-ジメチルフェノールと他のフェノール類(例えば、2, 3, 6-トリメチルフェノールや2-メチル-6-ブチルフェノール

)との共重合体のごときポリフェニレンエーテル共重合体も挙げられる。中でもポリ(2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレンエーテル)、2, 6-ジメチルフェノールと2, 3, 6-トリメチルフェノールとの共重合体が好ましく、さらにポリ(2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレンエーテル)が好ましい。

[0024] ポリフェニレンエーテルとして(b-1)2, 6-ジメチルフェノールと2, 3, 6-トリメチルフェノールとの共重合体を使用する場合の各単量体ユニットは、特に好ましくは、該(b-1)ポリフェニレンエーテル共重合体の全質量に基づいて、約80〜約90質量%の2, 6-ジメチルフェノールと、約10〜約20質量%の2, 3, 6-トリメチルフェノールから構成される。

[0025] 本発明で用いるポリフェニレンエーテルの製造方法は公知の方法であれば特に限定されるものではない。例えば、米国特許第3306874号明細書記載されているように第一塩化銅とアミンのコンプレックスを触媒として用い、例えば2, 6-ジメチルフェノールを酸化重合することにより容易に製造できる。そのほかにも米国特許第3306875号明細書、同第3257357号明細書、同第3257358号明細書、特公昭52-17880号公報、特開昭50-51197号公報、同63-152628号公報等に記載された方法で容易に製造できる。

[0026] 本発明で使用することのできるポリフェニレンエーテルの重量平均分子量は4, 000〜100, 000の範囲であることが好ましく、さらに好ましくは12, 000〜65, 000の範囲、より好ましくは30, 000〜60, 000の範囲である。

本発明において、重量平均分子量の異なる2種以上のポリフェニレンエーテルをブレンドしたものを使用することで、加工条件の変化による物性変化を抑制することが可能となるためより望ましい。具体例としては、重量平均分子量50, 000未満の重量平均分子量のポリフェニレンエーテルと重量平均分子量50, 000以上の重量平均分子量のポリフェニレンエーテルの混合物、重量平均分子量45, 000以下の低分子量ポリフェニレンエーテルと重量平均分子量50, 000以上のポリフェニレンエーテルの混合物等が挙げられるが、これらに限定されることはない。

[0027] また、本発明で使用できるポリフェニレンエーテルには、あらかじめ官能化されたポリフェニレンエーテルと官能化されていないポリフェニレンエーテルの両方を含んで

いても構わない。

- [0028] 更に、還元粘度の異なる2種以上のポリフェニレンエーテルを使用する場合は、その1種以上があらかじめ官能化されたポリフェニレンエーテルであることが望ましい。より望ましくは、使用するすべてのポリフェニレンエーテルがあらかじめ官能化されたポリフェニレンエーテルであることである。

ここでいうあらかじめ官能化されたポリフェニレンエーテルとは、分子構造内に少なくとも1個の炭素-炭素二重結合または三重結合を有し、かつ少なくとも1個のカルボン酸基、酸無水物基、アミノ基、水酸基、又はグリシジル基を有する、少なくとも1種の官能化化合物で官能化されたポリフェニレンエーテル(以下、官能化ポリフェニレンエーテルと略す)を指す。

- [0029] 該官能化ポリフェニレンエーテルの製法としては、(1)ラジカル開始剤の存在下または非存在下で100℃以上、ポリフェニレンエーテルのガラス転移温度未満の範囲の温度でポリフェニレンエーテルを溶融させることなく官能化化合物と反応させる方法、(2)ラジカル開始剤の存在下、非存在下でポリフェニレンエーテルのガラス転移温度以上360℃以下の範囲の温度で官能化化合物と溶融混練し反応させる方法、(3)ラジカル開始剤の存在下または非存在下でポリフェニレンエーテルのガラス転移温度未満の温度で、ポリフェニレンエーテルと官能化化合物を溶液中で反応させる方法等が挙げられる。これらいずれの方法でも構わないが、(1)または(2)の方法が好ましい。

- [0030] 次に分子構造内に少なくとも1個の炭素-炭素二重結合または三重結合、及び少なくとも1個のカルボン酸基、酸無水物基、アミノ基、水酸基、又はグリシジル基を有する少なくとも1種の官能化化合物について具体的に説明する。

- [0031] 分子内に炭素-炭素二重結合とカルボン酸基、酸無水物基を同時に有する官能化化合物としては、マレイン酸、フマル酸、クロロマレイン酸、シス-4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸及びこれらの酸無水物などが挙げられる。特にフマル酸、マレイン酸、無水マレイン酸が良好で、フマル酸、無水マレイン酸が特に好ましい。また、これら不飽和ジカルボン酸のカルボキシル基の、1個または2個のカルボキシル基がエステルになっているものも、加工温度でエステルが分解しカルボキシル基に変化するも

のも使用可能である。

- [0032] 分子内に炭素-炭素二重結合とグリシジル基を同時に有する官能化化合物としては、アリルグリシジルエーテル、グリシジルアクリレート、グリシジルメタアクリレート、エポキシ化天然油脂等が挙げられる。これらの中でグリシジルアクリレート、グリシジルメタアクリレートが特に好ましい。
- [0033] 分子内に炭素-炭素二重結合と水酸基を同時に有する官能化化合物としては、アリルアルコール、4-ペンテン-1-オール、1, 4-ペンタジエン-3-オールなどの一般式 $C_n H_{2n-3} OH$ (n は正の整数) の不飽和アルコール、一般式 $C_n H_{2n-5} OH$ 、 $C_n H_{2n-7} OH$ (n は正の整数) 等の不飽和アルコール等が挙げられる。
- [0034] これら、官能化化合物の中でも無水マレイン酸が最も好ましい。上述した官能化化合物は、それぞれ単独で用いても良いし、2種以上を組み合わせ用いても良い。
- [0035] 官能化ポリフェニレンエーテルを製造する際の官能化化合物の添加量は、ポリフェニレンエーテル100質量部に対して0.1-10質量部が好ましく、更に好ましくは0.3-5質量部である。ラジカル開始剤を用いて官能化ポリフェニレンエーテルを製造する際の好ましいラジカル開始剤の量は、ポリフェニレンエーテル100質量部に対して0.001-1質量部である。
- [0036] 該官能化ポリフェニレンエーテル中には、未反応の官能化化合物及び/または、官能化化合物の重合体が残存していても構わない。官能化ポリフェニレンエーテル中に残存する未反応の官能化化合物及び/または官能化化合物の重合体の量は、それらも含めた官能化ポリフェニレンエーテルの全質量に基づいて1質量%未満が好ましく、0.5質量%未満が特に好ましい。
- [0037] 本発明で利用できる官能化ポリフェニレンエーテルの官能化化合物付加率は、官能化ポリフェニレンエーテルの全質量に基づいて約0.15-約0.7質量%であることが望ましい。より好ましくは約0.35-約0.6質量%であり、最も好ましくは約0.4-約0.55質量%である。ポリフェニレンエーテルの官能化化合物付加率は、例えば官能化化合物が酸である場合、ポリフェニレンエーテル成分をトルエンに溶解し、ナトリウムメチラートをメタノールに溶解した溶液で滴定することで求めることが可能である。
- [0038] 本発明においては、組成物中のポリフェニレンエーテルの分子量には好ましい範

囲が存在する。組成物中のポリフェニレンエーテルの分子量を、その好ましい範囲内にすることが重要であり、本発明の効果である低温面衝撃強度に優れ、その値のばらつきが小さく、曲面を有する成形体にした際の面衝撃強度に優れるという性能を発現することが可能となる。具体的には、組成物中のポリフェニレンエーテルの重量平均分子量を45,000〜65,000の範囲にする必要がある。より好ましくは45,000〜58,000の範囲内である。また、この場合の好ましい数平均分子量は、15,000〜24,000である。

[0039] 本発明においてポリフェニレンエーテルの重量平均分子量及び数平均分子量は標準ポリスチレンで換算した分子量を指す。

組成物中のポリフェニレンエーテルの重量平均分子量及び数平均分子量は以下の方法で測定可能である。ポリアミド−ポリフェニレンエーテルよりなる樹脂組成物のペレットもしくは成形片を、ミクロトームを用いて20 μ m厚みにスライスし、得られた薄片0.2gを100gのクロロホルム中に入れ、50℃の温度で少なくとも1時間振とうさせ、クロロホルム中にポリフェニレンエーテルを抽出させる。次に得られた抽出液をゲルパーミエーションクロマトグラフィー測定装置[GPC SYSTEM21:昭和電工(株)製]を用いて、紫外分光検出器[UV-41:昭和電工(株)製]で測定し、標準ポリスチレン換算式を用いて数平均分子量及び重量平均分子量に換算する[溶媒:クロロホルム、温度:40℃、カラム:サンプル側(K-G, K-800RL, K-800R)、リファレンス側(K-805L×2本)、流量10ml/分、測定波長:283nm、圧力12〜17kg/cm²]。

[0040] これまで、ポリアミド−ポリフェニレンエーテル系材料における従来の技術においては、原料としてのポリフェニレンエーテルの分子量で組成物の物性をコントロールしているように記載されている。

一方で、ポリフェニレンエーテルは熔融させることで分子量が大きく変化することが当業者には一般的に知られている。例えば重量平均分子量が50,000程度のポリフェニレンエーテル原料を単純に熔融混練させることにより、70,000程度の分子量にまで上昇する。数平均分子量に関しても、22,000の分子量のものが熔融混練により27,000程度に上昇する。これは、加熱することによりポリフェニレンエーテル分子鎖の末端に発生したラジカルが、近傍に存在する他のポリフェニレンエーテル分子と

結合する為と考えられる。

[0041] 更には、ポリフェニレンエーテルとポリアミドの混和性を向上させるために添加される相溶化剤の中には、ポリフェニレンエーテルの分子量変化を抑制する効果を有する相溶化剤がある。具体的にはポリアミド-ポリフェニレンエーテルアロイにおいて商業的に最も多く利用されているマレイン酸、無水マレイン酸、クエン酸、イタコン酸及びこれらの誘導体といった化合物に、この分子量変化抑制効果が認められる。

例えば上述した重量平均分子量が50,000程度のポリフェニレンエーテル原料を、無水マレイン酸存在下(約2質量%存在下)で熔融混練させると、58,000程度の分子量にしか上昇しない。これは、加熱により、ポリフェニレンエーテル分子鎖末端に発生したラジカルを、相溶化剤がトラップし、ポリフェニレンエーテル分子鎖同士の結合が抑制される為と推定される。この抑制効果は、これら相溶化剤とポリフェニレンエーテルの量比によっても変化するため、原料としてのポリフェニレンエーテルの分子量を調整しても、組成物中のポリフェニレンエーテルの分子量を予測することは困難である。

[0042] 更に、ポリフェニレンエーテルの分子量は、加工条件(加熱条件・混練条件等)によっても大きく変化する。そのため、最終組成物におけるポリフェニレンエーテルの分子量は加工条件(押出機スクリー径及びスクリー長さの違い、スクリーコンフィギュレーション、吐出量、スクリー回転数等)により大きく違ってくることとなる。

[0043] 上述したように、ポリフェニレンエーテルの分子量は、相溶化剤の量及び加工条件により大きく変化するため、本発明の組成物を得るためには、条件を最適化する必要がある。仮に、不適な条件で加工され、本発明において規定するポリフェニレンエーテル(組成物中)の重量平均分子量の範囲である45,000〜65,000を外れた組成物は、十分な効果を発現できなくなる恐れがある。

[0044] また、本発明では、スチレン系熱可塑性樹脂をポリフェニレンエーテルの100質量部に対し、100質量部未満の量であれば配合しても構わない。本発明でいうスチレン系熱可塑性樹脂とは、ポリスチレン(シンジオタクチックポリスチレンも含む)、ハイインパクトポリスチレン(HIPS)、スチレン-アクリロニトリル共重合体(AS樹脂)、スチレン-ゴム質重合体-アクリロニトリル共重合体(ABS樹脂)等が挙げられる。

更に、ポリフェニレンエーテルに添加しても良いとされている公知の添加剤等もポリフェニレンエーテル100質量部に対して10質量部未満の量で添加しても構わない。

[0045] 次に本発明で使用可能な(c)部分水素添加ブロック共重合体について説明する。

本発明で使用可能な部分水素添加ブロック共重合体とは、芳香族ビニル化合物ブロック(A)と共役ジエン化合物ブロック(B)よりなるABA及び／またはABAB型ブロック共重合体の部分水素添加物である。ここでいう芳香族ビニル化合物ブロック(A)とは、芳香族ビニル化合物を主体とする重合体ブロックを指し、共役ジエン化合物ブロック(B)とは共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックを指す。この場合の主体とするとは少なくとも50質量%を含むことを指すが、80質量%以上含むことがより好ましい。

[0046] 芳香族ビニル化合物ブロック(A)を構成する芳香族ビニル化合物の具体例としては、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン等が挙げられ、これらから選ばれた1種以上の化合物が用いられる。これらの中でもスチレンが特に好ましい。

[0047] 共役ジエン化合物ブロック(B)を構成する共役ジエン化合物の具体例としては、ブタジエン、イソプレン、ピペリレン、1, 3-ペンタジエン等が挙げられ、これらから選ばれた1種以上の化合物が用いられる。これらの中でもブタジエン、イソプレン及びこれらの組み合わせが好ましい。

[0048] 部分水素添加ブロック共重合体の共役ジエン化合物ブロック部分のマイクロ構造は、1, 2-ビニル含量もしくは1, 2-ビニル含量と3, 4-ビニル含量の合計量が5-80%であることが好ましく、さらには10-50%が好ましく、15-40%が最も好ましい。

[0049] また、部分水素添加ブロック共重合体中の芳香族ビニル化合物と共役ジエン化合物との質量比は、10/90-90/10であることが望ましい。より好ましくは、15/85-80/20である。更に好ましくは15/85-60, /35であり、最も好ましくは20/80-45/55である。

更に、部分水素添加ブロック共重合体として、芳香族ビニル化合物と共役ジエン化合物との質量比が異なるものを2種以上ブレンドしても構わない。

[0050] また、部分水素添加ブロック共重合体の部分水素添加とは、ブロック共重合体を水素添加処理することにより、ブロック共重合体中の脂肪族二重結合を0を越えて100

%未満の範囲で制御したものをいう。該部分水素添加ブロック共重合体の好ましい水素添加率は50%以上であり、より好ましくは80%以上、最も好ましくは98%以上である。

[0051] また、本発明における部分水素添加ブロック共重合体の分子量としては、昭和電工製GPC装置[SYSTEM21]で、クロロホルムを溶媒とし、40℃、ポリスチレンスタンダードで測定した数平均分子量が、10,000～500,000のものが好ましく、200,000～300,000のものがより好ましく、200,000～250,000のものが最も好ましい。

[0052] また、本発明においては、部分水素添加ブロック共重合体中の一つの芳香族ビニル化合物ブロックの数平均分子量は20,000以上であることがより好ましい。

ここでいう、部分水素添加ブロック共重合体中の一つの芳香族ビニル化合物ブロックの数平均分子量は、上述した方法により測定した部分水素添加ブロック共重合体の数平均分子量を用いて、下式により求めることができる。

$$Mn_{(a)} = \{Mn \times a / (a + b)\} / N$$

[上式中において、 $Mn_{(a)}$ は一つの芳香族ビニル化合物ブロックの数平均分子量、 Mn は部分水素添加ブロック共重合体の数平均分子量、 a は部分水素添加ブロック共重合体中のすべての芳香族ビニル化合物ブロックの質量%、 b は部分水素添加ブロック共重合体中のすべての共役ジエン化合物ブロックの質量%、そして N は部分水素添加ブロック共重合体中の芳香族ビニル化合物ブロックの数を表す。]

[0053] また、これら部分水素添加ブロック共重合体は、結合形式の異なるもの、数平均分子量の異なるもの、芳香族ビニル化合物種の異なるもの、共役ジエン化合物種の異なるもの、1,2-ビニル含量もしくは1,2-ビニル含量と3,4-ビニル含量の異なるもの、芳香族ビニル化合物成分含有量の異なるもの、水素添加率の異なるもの等を2種以上を混合して用いても構わない。それらの混合形式の中でも数平均分子量の異なるものを2種以上混合することが望ましい。

[0054] 本発明においては、(d)銅を樹脂組成物の全質量に基づいて1～20質量ppmの範囲で含有させる必要がある。より好ましくは2～10質量ppmである。

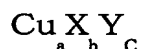
樹脂組成物中の銅の含有量が20質量ppmを超えると、熱エージング時に変色が大きくなるという不都合が生じる。また、1質量ppmを下回ると、熱エージング時の

引張破壊呼び歪のエイジング処理前に対する保持率が大幅に低下するという不都合が生じる。

[0055] 樹脂組成物中の銅の含有量の分析方法は、例えば高周波誘導結合プラズマ(ICP)発光分析により、銅の特性波長にて定量することにより求めることが可能である。具体的には、評価サンプル0.5gを白金皿に秤量し、500℃電気炉で炭化する。冷却後、塩酸5mlおよび純水5mlを加えヒーター上で煮沸溶解する。再び冷却し、純水を加え500mlとした後、Thermo JarrellAsh製IRIS/IPを用いて、高周波誘導結合プラズマ(ICP)発光分析により、銅の特性波長にて定量することが可能である。

[0056] 本発明においては、樹脂組成物中に存在させる銅の存在形態は、金属銅、銅イオン、銅化合物のいずれの形態でも構わないが、銅イオン又は銅化合物の形態がより好ましい。

また、銅は、下式の物質として添加されることが望ましい。



(上式中、Cuは銅を表し、Xは、OH、CH₃COO、SO₄、CNから選ばれる基を表し、Yは酸素又はハロゲンを表す。また、a、b及びcは0〜7の整数を表すが、aが0になることはない。)

[0057] 本発明における銅の具体例としては、金属銅、酸化銅、酢酸銅、硫酸銅、よう化銅、塩化銅、臭化銅等から選ばれる1種以上が挙げられる。好ましくは、酢酸銅、よう化銅、塩化銅から選ばれる1種以上である。最も好ましくは、よう化銅、塩化銅、もしくはこれらの混合物である。

[0058] さらに本発明の銅はポリアミドーポリフェニレンエーテル組成物を製造する際に添加するよりも、ポリアミド中にあらかじめ存在させたマスターバッチの形態で添加することがより望ましい。マスターバッチで添加することにより、銅の組成物中の分散性が大幅に改良される。

[0059] 好ましいポリアミドへの銅及びまたは銅化合物の添加方法は、例えばポリアミド原料と銅及びまたは銅化合物とを配合し、次いでポリアミドの重合を行う方法、ポリアミドの重合工程のいずれかの段階で銅及びまたは銅化合物を配合する方法、銅及びまたは銅化合物を熔融混練法によりポリアミドに配合する方法、銅及びまたは銅化合物を

ポリアミドペレット表面に付着させる方法等が挙げられる。中でも好ましい方法はポリアミドの重合時に添加する方法、押出機等を用いてポリアミドを熔融させ銅及びまたは銅化合物を分散させる方法であり、最も好ましくはポリアミドの重合時に添加する方法である。

[0060] ポリアミドとして、銅及びまたは銅化合物を存在させたポリアミドを使用する場合、銅及びまたは銅化合物を10ppm以上150ppm以下の量(ポリアミド中における銅の含有量として)で含むポリアミドと、銅及びまたは銅化合物を0ppm以上10ppm未満の量(ポリアミド中における銅の含有量として)で含むポリアミドの少なくとも2種の混合物を用いることが望ましい。さらに好ましくは銅及びまたは銅化合物を50ppm以上120ppm未満の量(ポリアミド中における銅の含有量として)で含むポリアミドと実質的に銅を含まないポリアミドの混合物である。

[0061] 本発明においては、(e)二酸化チタン及び／又はカーボンブラックを、樹脂組成物の全質量に基づいて0.1〜2質量%の範囲で含有させる必要がある。より好ましくは0.2〜1.0質量%である。

樹脂組成物中の二酸化チタン及び／又はカーボンブラックの含有量が2質量%を超えると、エージング処理前に対する、熱エージング後の引張破壊呼び歪が大幅に低下するという不都合が生じる。また、。また、0.1質量%を下回ると、熱エージング時の変色が大きくなるという不都合が生じる。

[0062] 本発明においては、使用可能な二酸化チタンとしては、アルミナ・シリコン化合物及びまたはポリシロキサンである表面処理剤によって表面処理された処理済み二酸化チタンが好ましく使用できる。この場合の二酸化チタンとしての含有量は、表面処理剤と二酸化チタンの合計量に基づいて90〜99質量%の範囲が好ましく、より好ましくは93〜98質量%の範囲内である。本発明の樹脂組成物における二酸化チタンの含有量には、このような表面処理剤の量は含めない。

また、本発明で使用する二酸化チタン粒子はできるだけ粒径分布の小さいものが好ましく、その粒子の過半以上が0.2〜0.4 μm の範囲である二酸化チタンが望ましい。

[0063] 本発明におけるカーボンブラックとしては、DBPA吸収量(ASTM D2414に準拠

して測定)が100cc/100g以下のカーボンブラックが望ましい。DBPA吸収量が100cc/100gを超えるカーボンブラックを使用すると、組成物の流動性を低下させる可能性がある。

- [0064] 本発明において、二酸化チタン及び／又はカーボンブラックは、あらかじめポリアミドと予備混合したのち、ポリフェニレンエーテル及び部分水素添加ブロック共重合体を混合することが望ましい。

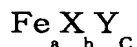
この方法を採用することにより、熱エージング時の変色むらを事前に防止できる。この理由は定かではないが、二酸化チタン及び／またはカーボンブラックの樹脂組成物中における分散性が高まり、安定した着色能力を発現できる為であろうと考えられる。

- [0065] 本発明においては、付加的成分として(f)鉄を、300質量ppmを超えない範囲(樹脂組成物の全質量に基づいて)で添加しても構わない。

鉄を添加することにより、エージング処理前に対する、熱エージング後の引張破壊呼び歪の保持率が大幅に向上し、成形機のシリンダー内部に滞留させた後のIzod衝撃強度の低下が抑制されるという効果が発現される。

- [0066] 本発明においては、樹脂組成物中に存在させる(f)鉄の存在形態は、金属鉄、鉄イオン、鉄化合物のいずれの形態でも構わないが、鉄イオン又は鉄化合物の形態がより好ましい。

また、鉄は、下式の物質として添加されることが望ましい。



(上式中、Feは鉄を表し、Xは、OH、CH₃COO、SO₄、CNから選ばれる基を表し、Yは酸素又はハロゲンを表す。また、a、b及びCは0〜7の整数を表すが、aが0になることはない。)

- [0067] 本発明の樹脂組成物に添加される鉄の具体例としては、金属鉄、酸化鉄、硫酸鉄等が挙げられる。最も好ましくは、酸化鉄である。

- [0068] 本発明の樹脂組成物における樹脂成分の組成比としては、(a)ポリアミド約40〜約60質量%、(b)ポリフェニレンエーテル約10〜約50質量%、および(c)部分水素添加ブロック共重合体約5〜約20質量%の比率である。より好ましくはポリアミド約45〜約55質量%、ポリフェニレンエーテル約20〜約45質量%、および部分水素添加ブ

ロック共重合体約5〜約15質量%の比率である。

- [0069] 本発明においては、ポリアミドとポリフェニレンエーテルの混和性を向上させる目的で、相溶化剤を用いても構わない。本発明で使用可能な相溶化剤として、例えばWO 01/81473号明細書中に記載されてある相溶化剤が好ましく使用できる。これら相溶化剤の中でも無水マレイン酸、マレイン酸、クエン酸、フマル酸等が好ましく使用することができ、特に無水マレイン酸、マレイン酸、クエン酸が好ましい。最も好ましい相溶化剤は無水マレイン酸である。
- [0070] 本発明の樹脂組成物は、(a)ポリアミドが連続相を形成し、(b)ポリフェニレンエーテルが連続相中に分散して分散相を形成し、(c)部分水素添加ブロック共重合体が、(a)ポリアミドの連続相及び、(b)ポリフェニレンエーテルの分散相から選ばれる少なくとも1つの相に存在するような分散形態を示す。より好ましい分散形態は、(a)ポリアミドが連続相を形成し、(b)ポリフェニレンエーテルが連続相中に分散して分散相を形成し、(c)部分水素添加ブロック共重合体が、(b)ポリフェニレンエーテルの分散相に存在する分散形態である。すなわち、(c)部分水素添加ブロック共重合体が(b)ポリフェニレンエーテルの分散相に存在するときには、(c)部分水素添加ブロック共重合体は(b)ポリフェニレンエーテルと共に分散相を形成することになり、(c)部分水素添加ブロック共重合体が(a)ポリアミドの連続相に存在するときには、(c)部分水素添加ブロック共重合体は単独で、(b)ポリフェニレンエーテルの分散相とは別の分散相を形成することになる。
- [0071] 本発明の樹脂組成物における分散相の数平均粒子径(D_n)は、0.2〜3.0 μm であることが望ましく、0.5〜2.0 μm であることがより望ましく、0.7〜1.5 μm であることが最も望ましい。ここでいう分散相の数平均粒子径(D_n)は後述する数平均粒子径と同じであり、測定法も同じである。
- [0072] 本発明の樹脂組成物において最も重要なことは、ポリフェニレンエーテル及び／又は部分水素添加ブロック共重合体を含む分散相の体積平均粒子径(D_v)と数平均粒子径(D_n)の比(D_v/D_n)が2.0〜5.0の範囲内にあることである。より好ましくは、 D_v/D_n が2.5〜5.0の範囲内である。
- [0073] ここでいう体積平均粒子径(D_v)及び数平均粒子径(D_n)とは、ポリアミドーポリフェ

ニレンエーテル系樹脂組成物を蟻酸に溶解し、レーザー回折式粒度分布測定装置で測定し計算した体積平均粒子径及び数平均粒子径のことを指す。

具体的には、ポリアミド-ポリフェニレンエーテル系樹脂組成物を濃度90%の蟻酸中に0.01〜0.1g/lの濃度になるように超音波洗浄機を用いて少なくとも1時間以上かけてポリアミド成分を完全に溶解し、得られた希薄溶液をレーザー回折式粒度分布測定装置[SALAD-7000(島津製作所社製)]を用いて、測定吸光度範囲0.01〜0.2、平均測定回数128回とし測定した分散粒子の体積平均粒子径及び数平均粒子径を指す。本発明の樹脂組成物の分散相とは、主にポリアミド成分からなる連続相を除いた部分を意味し、ポリフェニレンエーテル及び／又は部分水素添加ブロック共重合体を含み、さらに、上記(d)及び(e)成分と後述する任意の付加的成分を含むものである。ただし、(d)成分及び(e)成分(及び任意の付加的成分のうちのある種のものは、通常は検出限界以下の粒子径で存在しており、後述する分散相のDv/Dn測定には影響しない。

- [0074] 分散相の体積平均粒子径及び数平均粒子径の測定においては、測定対象である分散相の屈折率を最適値に設定すること必要である。

本測定における分散相の屈折率としては、文献(Polymer Handbook 3rd Edition)にも記載があるポリフェニレンエーテルの屈折率(1.575)に近い値で、かつ公知文献[粉体工学誌 Vol. 30 No. 9 60, 2-60, 9(1993)及び粉体工学誌 Vol. 32 No. 11 796-803(1995)]に記載されているJFCC法と呼ばれる方法で得られる値を用いる。

- [0075] 本発明では、上記した成分のほかに、本成分の効果を損なわない範囲で必要に応じて付加的成分を添加しても構わない。

本発明で利用できる付加的成分としては、ポリエステル、ポリオレフィン等の他の熱可塑性樹脂、無機充填材(タルク、カオリン、ゾノライト、ワラストナイト、チタン酸カリウム、炭素繊維、ガラス繊維など)、無機充填材と樹脂との親和性を高める為の公知のシランカップリング剤、難燃剤(ハロゲン化された樹脂、シリコーン系難燃剤、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、有機燐酸エステル化合物、ポリ燐酸アンモニウム、赤燐など)、滴下防止効果を示すフッ素系ポリマー、可塑剤(オイル、低分子量ポ

リオレフィン、ポリエチレングリコール、脂肪酸エステル類等)、及び三酸化アンチモン等の難燃助剤、各種過酸化物、酸化亜鉛、硫化亜鉛、酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤等が挙げられる。

これらの成分は、ポリフェニレンエーテルおよびポリアミドの合計量100質量部に対して、合計で50質量部を越えない範囲で添加しても構わない。

[0076] 本発明の樹脂組成物を得るための具体的な加工機械としては、例えば、単軸押出機、二軸押出機、ロール、ニーダー、ブラベンダープラストグラフ、バンバリーミキサー等が挙げられる。これらの中でも二軸押出機が好ましく、特に、上流側供給口と1カ所以上の下流側供給口を備えた二軸押出機が最も好ましい。

[0077] 具体的な樹脂組成物の製造方法としては、例えば、上流側に1カ所及び下流側に少なくとも1カ所の供給口を備えた二軸押出機を用い、上流側供給口よりポリフェニレンエーテル及び／または官能化ポリフェニレンエーテル、部分水素添加ブロック共重合体、必要に応じて相溶化剤、ポリスチレン、ポリアミド等を供給する。そして、各成分を熔融混練した後、下流側供給口よりポリアミド、必要に応じて部分水素添加ブロック共重合体を添加し、熔融混練する方法等が挙げられる。

[0078] この際の押出機のスクリー径としては特に制限はないが、好ましいのは約20mm以上約200mm以下である。より好ましくは、約40mm以上約125mm以下であり、最も好ましいのは約50mm以上約100mm未満である。

また、押出機のL/D比(スクリー長/スクリー径)は約20〜約60が好ましく、約30〜約60がより好ましく、約40〜約60が最も好ましい。

押出機における下流側供給口の好ましい位置は、第一の下流側供給口が押出機の上流側供給口の位置を起点とし、シリンダー長さを100とした際に、約30〜約70の範囲内の位置である。

[0079] また、製法上の都合により、第二の下流側供給口を設置する必要がある場合は、約40〜約90の範囲内の位置(第一の下流側供給口よりは下流側に位置する)に存在させることが望ましい。具体的には例えばL/Dが40の押出機の場合、好ましい第一の下流側供給口の位置は、L/Dが約12〜約28の位置であり、第二の下流側供給口の位置はL/Dが約16〜約36の位置である。

[0080] 本発明の樹脂組成物の製造において、熔融混練温度は特に限定されるものではないが、通常約240℃～約360℃の中から好適な樹脂組成物が得られる条件を任意に選ぶことができる。好ましくは約260℃～約320℃の範囲内であり、特に下流側供給口までを約280℃～約320℃とし、下流側供給口以降を約260℃～約290℃の範囲内とすることが望ましい。

このようにして得られる本発明の樹脂組成物は、従来より公知の種々の方法、例えば、射出成形、押出成形、中空成形により各種部品の成形体として成形できる。特に成形体中に半径20～40cmの範囲内の曲面を有する成形体に好ましく利用可能である。

次に、例によって本発明を詳細に説明する。

[0081] (例)

使用した原料

ポリフェニレンエーテルとして、旭化成ケミカルズ(株)製の重量平均分子量 約34,000のポリフェニレンエーテル[ポリ(2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレンエーテル)](以下PPE-1)及び、重量平均分子量 約44,600のポリフェニレンエーテル[ポリ(2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレンエーテル)](以下PPE-2)を用いた。

[0082] PPE-1をベースとする官能化ポリフェニレンエーテル(以下PPE-3)は、L/D=42の同方向回転二軸押出機(ZSK40:コペリオン社製)の供給口へ、PPE-1を100質量部に対して三菱化学(株)より入手した無水マレイン酸を2質量部ドライブレンドしたものを供給し、熔融混練しペレットを得た。このときのシリンダー温度設定は320℃、スクリー回転数は300rpm、吐出量は40kg/hであった。また、この官能化ポリフェニレンエーテル(PPE-3)の無水マレイン酸付加量は0.55質量%であり、この重量平均分子量は、41,500であった。

[0083] PPE-2をベースとする官能化ポリフェニレンエーテル(以下PPE-4)は、使用するPPEをPPE-2に変えた以外はすべてPPE-3と同様に調製し、官能化ポリフェニレンエーテル(PPE-4)を得た。得られた官能化ポリフェニレンエーテル(PPE-4)の無水マレイン酸付加量は0.48質量%であり、重量平均分子量は57,800であった。

[0084] 無水マレイン酸付加量は以下の方法により測定した。

得られたペレット5gをトルエン100ml中に溶解し、400mlのアセトン中に滴下して再沈殿を行い、140℃に設定した真空乾燥機を用いて1時間真空乾燥を実施しパウダー状の官能化ポリフェニレンエーテルを得た。得られた粉体状の官能化ポリフェニレンエーテル1gを100mlのトルエンに溶解し、指示薬としてフェノールフタレインのエタノール溶液を入れ、0.01規定のナトリウムメチラートのメタノール溶液で逆滴定を実施して、その中和点より無水マレイン酸付加量を測定した。この時、微妙な色の変化を見分けるためAT-510自動滴定装置(京都電子社製)を用いて滴定作業を自動で実施した。

[0085] ポリフェニレンエーテルの分子量はゲルパーミエーションクロマトグラフィー測定装置(GPC SYSTEM21:昭和電工(株)製)を用いて、紫外分光検出器(UV-41:昭和電工(株)製)で測定し、標準ポリスチレン換算式を用いて重量平均分子量に換算した[溶媒:クロロホルム(流量10ml/分、圧力15kg/cm²)、温度:40℃、カラム:サンプル側(K-G, K-800RL, K-800R)リファレンス側(K-805L×2本)、測定波長:283nm]。

[0086] ポリスチレンは、PSJ(株)より入手したポリスチレン685を使用した。

[0087] 部分水素添加ブロック共重合体(以下SEBS)として、結合形式がポリスチレンーポリ(エチレンブチレン)ーポリスチレンであり、芳香族ビニル化合物ブロック含有量が33質量%、数平均分子量が:約250,000、水素添加率:98%のABA型ブロック共重合体を使用した。

[0088] ポリアミドとして、数平均分子量が14,500、末端アミノ基濃度が約30ミリ等量/kg、末端カルボキシル基濃度が約80ミリ等量/kgであるポリアミド6,6(以下PA66L)、及び数平均分子量が約16,000、末端アミノ基濃度が約50ミリ等量/kg、末端カルボキシル基濃度が約80ミリ等量/kgであり、重合時にヨウ化銅とヨウ化カリウムが共存する条件で重合され、銅を約100質量ppmで含有する(ICP発光分析より定量)銅含有ポリアミド6,6(以下PA66)の二種類を使用した。

[0089] 銅は、和光純薬より入手した試薬として販売されているヨウ化銅(以下CuI)を使用した。また、以下の例においては、ヨウ化銅は、すべてポリアミド中にあらかじめ存在さ

せたマスターバッチの形態として、樹脂組成物に添加された。ポリアミド中にあらかじめヨウ化銅を存在させたポリアミドマスターバッチとしては、二種類が用意された。一つは上述のPA66であり、残りの一つは以下の方法により得られたマスターバッチである。PA66Lを100質量部に対してヨウ化銅を3質量部配合してドライブレンドし、スクリー径25mmの同方向回転二軸押出機のシリンダー温度を270℃に設定し、スクリー回転数300rpmで熔融混練し、ヨウ化銅が高濃度で含有されるマスターバッチペレットとして得た。尚、加工時の飛散等による銅含有量の変化の有無を確認するため、得られたペレット中の銅含有量をICP発光分析より測定したところ、ほぼ仕込み通り、約1質量%であった。

[0090] 二酸化チタンは、ミレニアムケミカルズ社(米国)より入手したルチル型二酸化チタン”TiONA RCL-4”を使用した。この商品を750℃、3時間の条件で強熱加熱して、含まれる二酸化チタンの量を求めたところ約97質量%であった。また、105℃で加熱し、水分率を求めたところ約0.25質量%であった。

[0091] カーボンブラックは、コロンビアンケミカルズより入手したRaven2000を使用した。このカーボンブラックはASTM-D3849に準拠して測定した平均粒子径が18nmであり、ASTM-D4829に準拠して測定したNSA表面積が $194\text{m}^2/\text{g}$ 、ASTM-D2414に準拠して測定したDBPA吸収量が $65\text{cm}^3/100\text{g}$ のカーボンブラックである。

[0092] 鉄としてウォルシュ&アソシエーションズ社(米国)より入手した酸化鉄(Fe_2O_3)を使用した。

[0093] 有機系安定剤として、オクタデシル-3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネートを使用した。この安定剤は例えばチバスペシャリティケミカルズ(株)等より入手可能である。

[0094] 各種操作・測定は以下の方法により実施した。

[射出成形]

多目的試験片(通常成形)

IS80EPN射出成形機(東芝機械社製)を用いて、ISO15103-2に規定された成形条件にて熔融樹脂温度290℃、金型温度90℃で、ISO294-1に規定されているタイプ-A金型を用いて多目的試験片を得た。

[0095] 多目的試験片(滞留成形)

熔融樹脂温度310℃とし成形サイクルの内、冷却時間のみを故意に10分間(通常成形では約20〜約30秒)とし、樹脂を熔融状態で成形機のシリンダー内に滞留させる以外は通常成形と同様の成形条件によって、高温環境下に滞留させられた多目的試験片を得た。

[0096] 平板状試験片

IS80EPN射出成形機のシリンダー温度を290℃、金型温度を90℃に設定し、長さ90mm、幅50mm、厚み2.5mmの平板状成形片を成形した。

[0097] 曲面を有する試験片

SG260M-S射出成形機(住友重機械工業(株)製)を用いて、図2に示したような平板状成形片(厚み2.5mm、幅100mm、長さ150mmであり、かつ長さ方向に半径300mmの曲面を持つ成形片)を成形した。この時の射出成形機のシリンダー温度は290℃であり、金型温度は90℃であった。なお、成形サイクルは45秒とした。

これら、各種試験片は、成形後、直ちにアルミ防湿袋に入れヒートシールをし、23℃の環境下に約48時間静置してサンプル調整を行った。

[0098] [銅含有量]

原料として使用したPA66及びCuI-マスターバッチ中に含まれる銅含有量を配合比に応じて計算して濃度を算出した。

[0099] [分散相の体積平均粒子径(Dv)と数平均粒子径(Dn)の比(Dv/Dn)]

得られたペレットを濃度90%の蟻酸中に0.01〜0.1g/lの濃度になるように入れ、超音波洗浄機を用いて約2時間かけポリアミド成分を完全に溶解した。得られた希薄溶液をレーザー回折式粒度分布測定装置[SALAD-7000(島津製作所社製)]を用いて測定吸光度範囲0.01〜0.2、平均測定回数128回として、分散粒子の体積平均粒子径(Dv)と数平均粒子径(Dn)とを測定し、その比から平均粒子径比(Dv/Dn)を計算した。なお、このとき、測定対象である分散相の屈折率は、JFCC法により測定し、1.55〜1.60の間で設定した。

[0100] [樹脂組成物中のポリフェニレンエーテルの重量平均分子量]

多目的試験片の一部をマイクロームを用いて20μm厚みにスライスし、得られた薄

片0.2gを100gのクロロホルム中に入れ、50℃の温度で70分間振とうさせ、クロロホルム中にポリフェニレンエーテルを抽出させた。得られた抽出液を原料のポリフェニレンエーテルの重量平均分子量測定と同じ方法でゲルパーミエーションクロマトグラフィー測定装置で重量平均分子量を測定した。

[0101] [引張破壊呼び歪み変化率]

引張破壊呼び歪み変化率は、加熱処理の前後における樹脂組成物の引張破壊呼び歪みの値を用いて、以下の式を用いて計算した。

$$TE_{\text{change}} = [(TE_{\text{after}} - TE_{\text{before}}) \times 100] / TE_{\text{before}}$$

[式中で TE_{change} は引張破壊呼び歪み変化率(単位:%)、 TE_{after} は加熱処理後の引張破壊呼び歪み(単位:%)、 TE_{before} は加熱処理前の引張破壊呼び歪み(単位:%)を表す。]

なお、引張破壊呼び歪みは、後述の加熱処理及びサンプル調整を実施した多目的試験片を用いて試験速度を5mm/分にした以外は、ISO527-1に準拠する方法で測定した。

また、加熱試験はISO188に準拠し、キャビネットオープンを使用して、空気置換率8〜10回/時間とし、温度条件を100℃±2℃の環境下で250時間、加熱処理を実施した。加熱処理後の多目的試験片は加熱処理後、直ちにアルミ防湿袋に入れヒートシールをし、23℃の環境下に約48時間静置してサンプル調整を行った。

[0102] [加熱後の成形片の変色度合い]

平板状試験片を、上述の引張破壊呼び歪み変化率の測定で実施したのと同じ加熱条件で、加熱処理を実施し、その加熱前後の成形片の色調を目視で観察し、以下の判定基準に基づき判定した。

なお、加熱前の試験片の色はライトグレーである。

AAA: 加熱前後で色の変化がほとんど認められない。

AA : 加熱後試験片が、加熱前試験片に比べて、若干、黄色に変色している。

A : 加熱後試験片が、加熱前試験片に比べて、明らかに黄色に変色している。

。

B : 加熱後試験片が、茶色に変色している。

[0103] [成形機滞留Izod変化率]

通常成形された多目的試験片と滞留成形された多目的試験片を用いて、ISO180に準拠してアイゾッド衝撃強度を測定した。

得られた両者の値を用いて、下式により成形機滞留時のアイゾッド衝撃強度変化率を計算した。

$$IZOD_{change} = [(IZOD_{after} - IZOD_{normal})] \times 100 / IZOD_{normal}$$

[式中でIZOD_{change}は成形機滞留時のアイゾッド衝撃強度変化率(単位:%)、TE_{after}は滞留成形された試験片のアイゾッド衝撃強度(単位:kJ/m²)、TE_{normal}は通常成形された試験片のアイゾッド衝撃強度(単位:kJ/m²)を表す。]

[0104] [低温面衝撃強度(平板)]

長さ90mm、幅50mm、厚み2.5mmの平板状成形片を-30℃に設定した低温恒温槽に2時間入れ十分に冷却した後に取り出し、すばやくサンプルホルダー径40mm、ストライカー径12.7mm、荷重60, kg、ストライカーのサンプルへの衝突速度5m/secの条件に設定したグラフィックインパクトテスター(東洋精機社製)を用いて、面衝撃強度を測定した。本発明でいう面衝撃強度とは、平板に亀裂が発生する時のエネルギー(亀裂発生エネルギー)と亀裂が伝播する際のエネルギー(伝播エネルギー)の和(全吸収エネルギー)の値をもって表している。

このとき、各々10枚について測定し、そのそれぞれの値から平均値と標準偏差を計算した。更に得られた標準偏差を平均値で除し、平均値に対するバラツキの大きさの尺度とした。

[0105] [低温面衝撃強度(曲面)]

曲面を有する試験片(厚み2.5mm、幅100mm、長さ150mmであり、かつ長さ方向に半径300mmの曲面を持つ成形片)を、精密カットソーを用いて90mm×90mmの小平板に、切り出した。このとき成形片の中心部から切り出すようにした。このようにして得られた切り出し小平板サンプルを用いて低温時の面衝撃強度を測定した。このときの測定条件は低温面衝撃強度(平板)測定と同じであった。また、測定の際は、曲面の凸部にストライカーが衝突するような向きで小平板サンプルを固定した。

測定は小平板サンプル各々10枚について実施し、個々の値から平均値と標準偏

差を計算した。更に得られた標準偏差を平均値で除し、平均値に対するバラツキの大きさの尺度とした。

[0106] 例1〜9

上流側に1箇所、及びL/Dが23の位置に第一下流側供給口を設けた、L/Dが46の同方向回転二軸押出機(ZSK40:コペリオン社製:ドイツ国)を用いて表1に記載された材料を、それぞれ記載された割合で添加し熔融混練して樹脂組成物を調製した(例1〜9)。この時、ポリフェニレンエーテル、ポリスチレン、及び部分水素添加ブロック共重合体を上流側供給口より添加し、ポリアミド、CuI-マスターバッチ、二酸化チタン、カーボンブラック、酸化鉄、及び安定剤は第一下流側供給口より添加した。例1〜9のうち、例1〜3及び7は本発明の規定を満たす樹脂組成物であり、その他の例は本発明に対する比較例としての樹脂組成物である。

[0107] この時のシリンダー設定温度は上流側供給口より第一下流側供給口までを320℃とし、それ以降を280℃に設定した。また加工時のスクリー回転数はすべて300rpmとし、吐出量が約60kg/hとなるよう、各フィーダーの供給量を調整した。なお、例1〜9は、後述する例10〜12のスクリーコンフィギュレーションタイプ-Hとほぼ同様のスクリーコンフィギュレーションとした。

[0108] [表1]

表 1

	例1	例2	例3	例4	例5	例6	例7	例8	例9
PPE-2 (質量部)	40	40	40	40	40	40	35	35	35
ポリスチレン (質量部)	0	0	0	0	0	0	10	10	10
SEBS (質量部)	10	10	10	10	10	10	5	5	5
無水マレイン酸 (質量部)	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
PA66L (質量部)	40	40	40	40	50	50	40	10	50
PA66 (質量部)	10	10	10	10	0	0	10	40	0
Cul-マスターバッチ (質量部)	0	0.1	0	0.15	0	0.3	0	0	0
酸化鉄 (質量部)	0	0	0.03	0	0	0	0	0	0
安定剤 (質量部)	0	0	0	0	0	0	0	0	0.25
二酸化チタン (質量部)	0.8	0.8	0.8	0.8	4	0.8	0.8	2	2
カーボンブラック (質量部)	0.02	0.02	0.02	0.02	0.1	0.02	0.02	0.05	0.05
銅含有量 (質量ppm)	9.9	19.8	9.9	24.7	なし	29.6	9.9	39.1	なし
Dv/Dn —	4.57	4.49	4.40	4.37	4.41	4.50	4.96	5.04	4.88
PPEの重量平均分子量	54800	55400	56000	54100	55000	55100	52200	51900	50900
引張破壊ひずみ変化率 (%)	-7.4	-4	6	-10	-87	-56	12	-44	-55
加熱処理後の変色度 4段階評価	AAA	AAA	AAA	A	AA~A	B	AAA	B	AAA
成形機滞留Izod変化率 (%)	-23.1	-16	-10	-22	-63	-70	-11	-30	-25

[0109] 例1〜9は、銅含有量と二酸化チタン、カーボンブラックの量を変化させたが、表1の結果から明かなように銅含有量が20質量ppmを越えると(例4、6及び8)、加熱処理後の成形片の変色が大きくなり、銅含有量を存在させない系においては(例5及び9)、物性が悪化することが判る。

[0110] 例10〜12

上流側に1箇所、 $L/D=23$ の位置に1箇所の下流側供給口を設けた、 $L/D=48$ の同方向回転二軸押出機[ZSK70MC:コペリオン社製;12の温度調節ブロックとオートスクリーンチェンジャーブロックを有する]を用い、上流側供給口より、PPE-1を30質量部、SEBSを10質量部、無水マレイン酸を0.15質量部供給し、下流側供給口よりPA66Lを50質量部、PA66を10質量部、酸化チタンを0.8質量部、カーボンブラックを0.02質量部とをドライブレンドして供給し、熔融混練して樹脂組成物を調製した。

[0111] 例10〜12においては、樹脂組成物の各成分の組成はすべて同じであるが、加工条件のみが異なる。具体的には、例10(本発明)と例11(比較例)では、スクリーコンフィギュレーションのみが異なる。例10で使用したタイプ-Sのスクリーコンフィギュレーションは、クロックワイズ(送り型)ニーディングエレメントが2個とニュートラル(滞留型)ニーディングエレメントが2個のニーディングエレメントパッケージ[RRNNパッケージ]を、下流側供給口の前と、下流側供給口の後にそれぞれ配したスクリーコンフィギュレーションで構成されている。それに対し、例11で使用したタイプ-Hのそれは、クロックワイズ(送り型)ニーディングエレメントが2個とニュートラル(滞留型)ニーディングエレメントが3個、及びアンチクロックワイズ(逆送り型)ニーディングエレメントが1個で構成されるニーディングパッケージ[RRNNNLパッケージ]を、下流側供給口の直前と、下流側供給口の後にそれぞれ配し、更に下流側供給口の前に配したRRNNNLパッケージの直後に、アンチクロックワイズ(逆送り)スクリーエレメントが1個配したスクリーコンフィギュレーションで構成されている。つまりタイプ-Hとタイプ-Sを比較すると、タイプ-Hはかなり混練・攪拌能力の高いスクリーコンフィギュレーションである。

[0112] 例11と例12(比較例)では押出時のスクリー回転数のみが異なる。なお、ZSK70

MC等のメガコンパウンダー型押出機では、スクリー回転数は通常400～1,000rpmの範囲で選択される場合が多い。

[0113] [表2]

表2

	例10	例11	例12
押出加工条件			
スクリーデザイン (—)	S	H	H
吐出量 (kg/hr)	900	900	900
スクリー回転数 (rpm)	500	500	800
銅含有量 (質量ppm)	9.9	9.9	9.9
Dv/Dn (—)	3.34	2.35	1.89
PPEの重量平均分子量 (—)	45300	42200	45400
低温面衝撃(平板)			
吸収エネルギー(平均) (J)	33.3	22.2	17.6
標準偏差 (J)	10.1	10.4	9.6
標準偏差/平均 (—)	0.303	0.468	0.545
低温面衝撃(曲面)			
吸収エネルギー(平均) (J)	30.1	10.6	9.1
標準偏差 (J)	7.5	5.6	6.4
標準偏差/平均 (—)	0.249	0.528	0.703

[0114] 表2の結果から明らかなように、樹脂組成物の各成分の組成が同じであっても、加工条件によってDv/Dn及び樹脂組成物中のポリフェニレンエーテルの重量平均分子量が大きく変わり、低温面衝撃強度も変化することが判る。本発明の規定を満たす例10の樹脂組成物は高い低温面衝撃強度を有していることが判る。

[0115] 例13～例17

例13～例16に関しては、例10～12と同じ二軸押出機を用い、上流側供給口より、PPE-2を40質量部、SEBSを10質量部、無水マレイン酸を0.3質量部供給し、下流側供給口よりPA66Lを40質量部、PA66を10質量部、酸化チタンを0.8質量部、カーボンブラックを0.02質量部とをドライブレンドして供給し、熔融混練して樹脂組成物を調製した。例13～例17においても、樹脂組成物の各成分の組成はすべて同じであるが、加工条件のみが異なる。具体的には、例13(本発明)と例14(本発明)においては押出時のスクリー回転数のみが異なる。例13と例15(比較例)及び例16(比較例)においては、スクリーコンフォギュレーションのみが異なる。例13で使用

したスクリーコンフィギュレーションは、例11と同じタイプ-Hであるが、例15において使用したタイプ-Mのスクリーコンフィギュレーションは、タイプ-Sを基本として、下流側供給口の前のニーディングエレメントパッケージをタイプ-HのRRNNNLパッケージに変更したものである。つまり、タイプ-Mのスクリーコンフィギュレーションは、タイプ-Sとタイプ-Hの中間の混練・攪拌能力を有している。また例16において使用したスクリーコンフィギュレーションはタイプ-Sである。

また、例17(本発明)に関しては、例1〜9と同じ二軸押出機を用い、タイプ-Hのスクリーコンフィギュレーションのスクリーを用いて、スクリー回転数300rpm、吐出量60kg/hの条件で加工した。樹脂組成は、例13と同じである。

[0116] [表3]

表3

	例13	例14	例15	例16	例17
押出加工条件					
スクリュージデザイン	(一)	H	M	S	H
吐出量	(kg/hr)	900	900	900	60
スクリュージ回転数	(rpm)	500	500	500	300
銅含有量	(質量ppm)	9.9	9.9	9.9	9.9
Dv/Dn	(一)	4.94	5.52	6.09	4.57
PPEの重量平均分子量	(一)	51900	58200	60400	54800
低温面衝撃(平板)					
吸収エネルギー(平均)	(J)	32.0	32.5	19.5	36
標準偏差	(J)	13.1	13.3	9.6	9.6
標準偏差/平均	(一)	0.409	0.409	0.492	0.267
低温面衝撃(曲面)					
吸収エネルギー(平均)	(J)	24.8	17.9	8.4	18.6
標準偏差	(J)	10.2	10.3	8.1	6.4
標準偏差/平均	(一)	0.411	0.575	0.964	0.344

[0117] 例13～17についても、表3の結果から明らかなように、樹脂組成物の各成分の組成が同じであっても、加工条件によってDv/Dn及び樹脂組成物中のポリフェニレンエーテルの重量平均分子量が大きく変わり、低温面衝撃も変化することが判る。すなわち、本発明で規定されたDv/Dn及び樹脂組成物中のポリフェニレンエーテルの

重量平均分子量を持つ樹脂組成物は、高く安定した(平均値に対する標準偏差の大きさが小さい)低温面衝撃強度を有することが判る。

[0118] 本発明において、樹脂組成物中のポリフェニレンエーテルの重量平均分子量と D_v/D_n 値に最適値が存在することをより明確にするため、例10～17の低温面衝撃強度(平板)及び低温面衝撃強度(曲面)の値を図1にグラフ化した。

[0119] 例18～例22

例10～12と同じ二軸押出機を用い、上流側供給口より、PPE-1、PPE-2、PPE-3、PPE-4、SEBS、及び無水マレイン酸を表4記載の割合で混合して供給し、下流側供給口よりPA66L、PA66を表4記載の割合で混合して供給し、熔融混練して樹脂組成物を調製した(例18～例22)。この時、下流側供給口より供給するポリアミド(合計50質量部)に、二酸化チタン0.8質量部、カーボンブラック0.02質量部をドライブレンドした。

また、加工時のスクリーコンフィギュレーションはタイプHであり、スクリー回転数は500rpmとし、吐出量は900kg/hとなるように各フィーダーの供給量を調整した。例22のみ、樹脂組成物中の銅含有量を約30ppmとした。

[0120] [表4]

表4

	例18	例19	例20	例21	例22
PPE-1 (質量部)	0	0	20	0	0
PPE-2 (質量部)	0	0	20	40	40
PPE-3 (質量部)	20	0	0	0	0
PPE-4 (質量部)	20	40	0	0	0
SEBS (質量部)	10	10	10	10	10
無水マレイン酸 (質量部)	0.3	0	0.3	0.3	0.3
PA66L (質量部)	40	40	40	40	20
PA66 (質量部)	10	10	10	10	30
押出加工条件					
銅含有量 (質量ppm)	9.9	9.9	9.9	9.9	29.7
Dv/Dn (—)	2.94	4.93	4.89	4.94	4.32
PPEの重量平均分子量 (—)	56900	71800	53200	51900	52800
低温面衝撃(平板)					
吸収エネルギー(平均) (J)	32.4	23.2	38.8	32	35.7
標準偏差 (J)	6.3	10.1	8.2	13.1	7.7
標準偏差/平均 (—)	0.194	0.435	0.211	0.409	0.216
低温面衝撃(曲面)					
吸収エネルギー(平均) (J)	25	19.2	31.5	14.8	29.5
標準偏差 (J)	4.1	6.6	6.1	10.2	7.6
標準偏差/平均 (—)	0.164	0.344	0.194	0.689	0.258
引張破壊呼び歪変化率 (%)	-8	-9	-9	-11	-14
加熱処理後の変色度 4段階評価	AAA	AAA	AAA	AAA	B
成形機滞留/α変化率 (%)	-14	-29	-13	-18	-16

[0121] 表4から明らかなように、使用するポリフェニレンエーテルの重量平均分子量を変化させた場合においても、同様にDv/Dnや樹脂組成物中のポリフェニレンエーテルの重量平均分子量が本発明で規定された範囲を外れると、低温面衝撃強度及びそのバラツキ度が悪化することが判る。また、Dv/Dnや樹脂組成物中のポリフェニレンエーテルの重量平均分子量が本発明で規定された範囲内であったとしても、銅含有

量が本発明で規定された範囲を外れると加熱処理後の変色度が大きくなることがより判る(例22(比較例)参照)。

産業上の利用可能性

[0122] 本発明の樹脂組成物は、電気・電子部品、OA部品、車両部品、機械部品などの幅広い分野に使用することができる。具体的には、本発明の樹脂組成物は、カウル等のオートバイの外装部品用途、エアコン用ブロアーファン等の自動車の内装部品用途、フェンダー・ドアパネル・フロントパネル・リアーパネル・ロッカーパネル・リアバンパーパネル・バックドアガーニッシュ・エンブレムガーニッシュ・フューエルフラップ・オーバーフェンダー・アウタードアハンドル・ドアミラーシェル・ボンネットエアインテーク・バンパー・バンパーガード・ルーフレール・ルーフレールレグ・ピラーカバー・ホイールカバー・各種エアロパーツ等の自動車外板・外装部品用途に好適に利用することができる。

図面の簡単な説明

[0123] [図1]図1は、X軸を D_v/D_n 測定値、Y軸を樹脂組成物中のポリフェニレンエーテルの重量平均分子量とし、プロットしたポイントそれぞれに低温面衝撃強度(平板)と低温面衝撃強度(曲面)の値を記載した図である(左側に記載した値が平板状試験片の低温面衝撃強度であり、右側に記載した値が曲面を有する試験片の低温面衝撃強度である)。

[図2]図2は、射出成形により作成された曲面を有する平板状成形片である。図中のRは曲面の半径を示す。

請求の範囲

- [1] (a) ポリアミド;
(b) ポリフェニレンエーテル;
(c) 少なくとも1種の部分水素添加ブロック共重合体;
(d) 銅;及び
(e) 二酸化チタン及び／又はカーボンブラック、を含む樹脂組成物であって、
該(b)ポリフェニレンエーテルの組成物中における重量平均分子量が45,000～65,000の範囲内であり、
該(c)部分水素添加ブロック共重合体は、芳香族ビニル化合物ブロック(A)と共役ジエン化合物ブロック(B)から構成される、ABA型及び／またはABAB型ブロック共重合体の部分水素添加物であり、
該(d)銅の含有量が、樹脂組成物の全質量に基づいて1～20質量ppmであり、
該(e)二酸化チタン及び／又はカーボンブラックの含有量が、樹脂組成物の全質量に基づいて0.1～2質量%であり、
該(a)ポリアミドが連続相を形成し、該(b)ポリフェニレンエーテルが該連続相中に分散して分散相を形成し、該(c)部分水素添加ブロック共重合体が該(a)ポリアミドの連続相及び該(b)ポリフェニレンエーテルの分散相から選ばれる少なくとも1つの相に存在し、それによって、該(c)部分水素添加ブロック共重合体が該(b)ポリフェニレンエーテルの分散相に存在するときには、該(c)部分水素添加ブロック共重合体は(b)ポリフェニレンエーテルと共に分散相を形成し、該(c)部分水素添加ブロック共重合体が該(a)ポリアミドの連続相に存在するときには、該(c)部分水素添加ブロック共重合体は単独で、該(b)ポリフェニレンエーテルの分散相とは別の分散相を形成しており、
該(a)ポリアミド中に分散している、該(b)ポリフェニレンエーテル及び／又は該(c)部分水素添加ブロック共重合体を含む分散相の体積平均粒子径(Dv)と数平均粒子径(Dn)の比(Dv/Dn)が2.0～5.0の範囲内である、上記樹脂組成物。
- [2] 該(d)銅の含有量が樹脂組成物の全質量に基づいて1～10質量ppmである、請求項1に記載の樹脂組成物。

- [3] 該(d)銅が、式:



(上式中、Cuは銅を表し、Xは、OH、CH₃COO、SO₄、CNから選ばれる基を表し、Yは酸素又はハロゲンを表す。また、a、b及びCは0〜7の整数を表すが、aが0になることはない。)

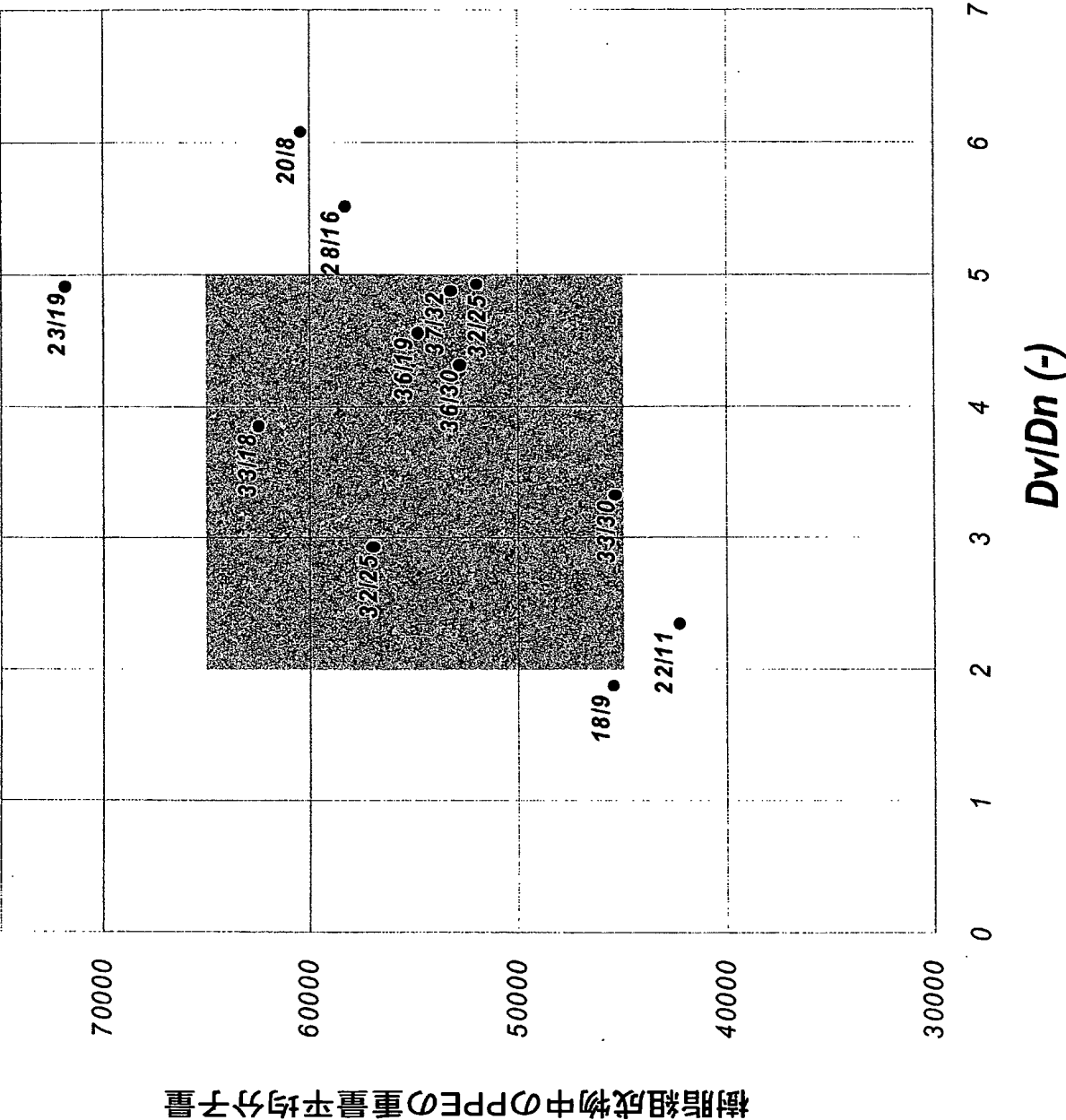
で表される、請求項1に記載の樹脂組成物。

- [4] Dv/Dnが2.5〜5.0の範囲内である、請求項1に記載の樹脂組成物。
- [5] 該(b)ポリフェニレンエーテルの組成物中における重量平均分子量が45,000〜58,000の範囲内である、請求項1に記載の樹脂組成物。
- [6] 該(b)ポリフェニレンエーテルとして、重量平均分子量の異なる2種以上のポリフェニレンエーテルの混合物を用いる、請求項1に記載の樹脂組成物。
- [7] 該(b)ポリフェニレンエーテルとして、官能化されたポリフェニレンエーテルと官能化されていないポリフェニレンエーテルの混合物を用いる、請求項1に記載の樹脂組成物。
- [8] 該(a)ポリアミドがポリアミド6,6である、請求項1に記載の樹脂組成物。
- [9] 該(a)ポリアミドとして、該(d)銅があらかじめ含有しているポリアミドを含む、請求項1に記載の樹脂組成物。
- [10] 該(a)ポリアミドとして、該(d)銅を10ppm以上150ppm以下の含有量で含有するポリアミドと、該(d)銅を0ppm以上10ppm未満の含有量で含有するポリアミドの少なくとも2種のポリアミド成分を含む、請求項9に記載の樹脂組成物。
- [11] 該(c)部分水素添加ブロック共重合体として、数平均分子量が200,000〜300,000の少なくとも1つの部分水素添加ブロック共重合体を含む、請求項1に記載の樹脂組成物。
- [12] 該(b)ポリフェニレンエーテルとして、2,6-ジメチルフェノールと2,3,6-トリメチルフェノールとの(b-1)ポリフェニレンエーテル共重合体を含み、
該(b-1)ポリフェニレンエーテル共重合体の各単量体ユニットが、該(b-1)ポリフェニレンエーテル共重合体の全質量に基づいて、80〜90質量%の2,6-ジメチルフェノールと10〜20質量%の2,3,6-トリメチルフェノールで構成される、請求項1に

記載の樹脂組成物。

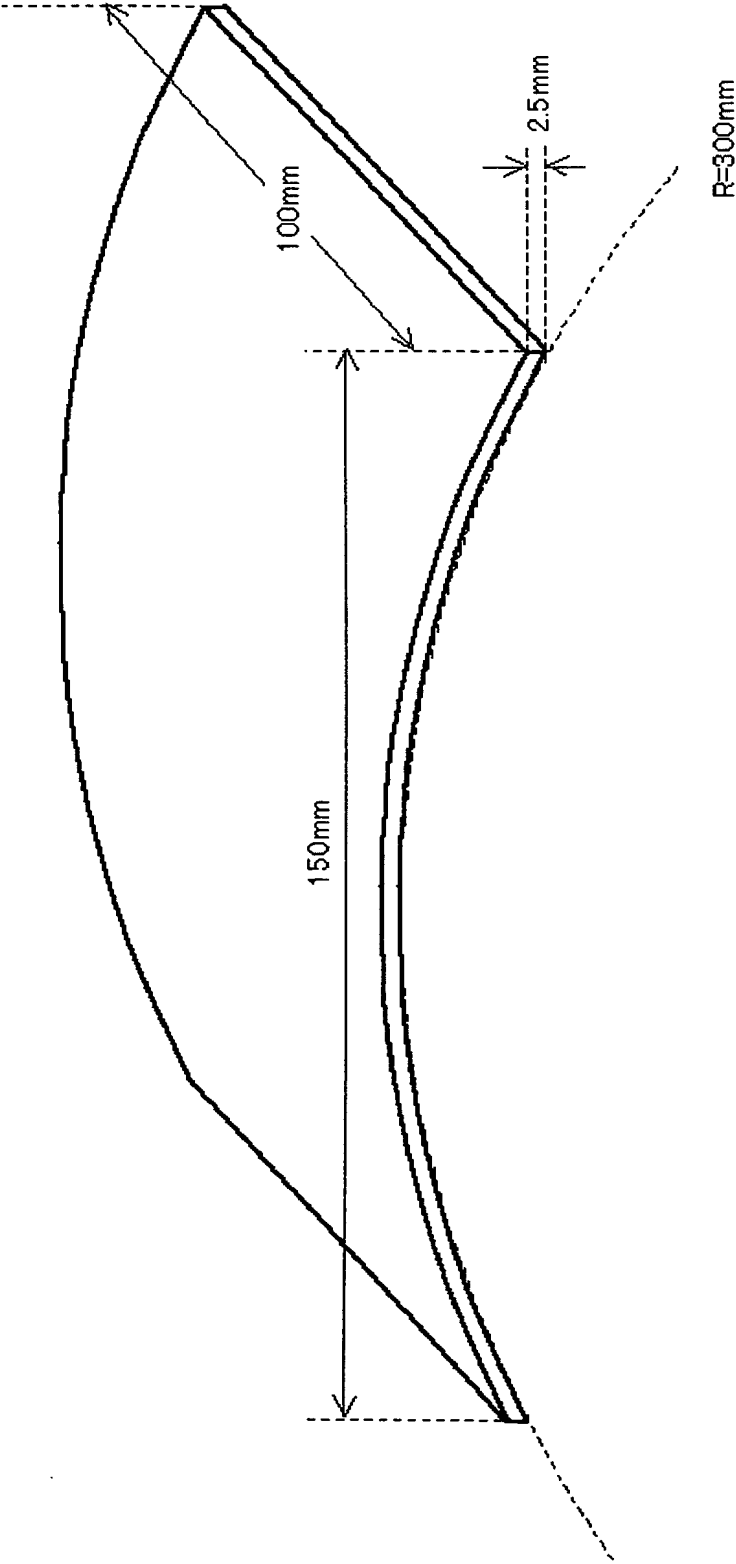
- [13] 該(e) 二酸化チタン及び／またはカーボンブラックが、該(a) ポリアミドの少なくとも一部とあらかじめ混合された後、該(b) ポリフェニレンエーテル及び該(c) 部分水素添加ブロック共重合体と混合される、請求項1に記載の樹脂組成物。
- [14] 該(e) 成分として、DBP吸収量(ASTM D2414に準拠して測定)が100cc/100g以下のカーボンブラックを用いる、請求項1に記載の樹脂組成物。
- [15] 更に、(f) 鉄を、樹脂組成物の全質量に基づいて300質量ppm以下の含有量で含有する、請求項1に記載の樹脂組成物。
- [16] 該(f) 鉄が、式：
- $$\text{Fe X}_a \text{Y}_b \text{C}_c$$
- (式中、Feは鉄を表し、Xは、OH、CH₃COO、SO₄、CNから選ばれる基を表し、Yは酸素又はハロゲンを表す。また、a、b及びcは0～7の整数を表すが、aが0になることはない。)
- で表される、請求項15に記載の樹脂組成物。
- [17] 請求項1に記載の樹脂組成物よりなる成形体。
- [18] 成形体外面上に、半径200～400mmの範囲内の曲面を有する、請求項17に記載の成形体。
- [19] 車両用部品である、請求項17に記載の成形体。
- [20] 車両外装材である、請求項17に記載の成形体。

[図1]



[図2]

曲面を有する平板状成形片



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/013653

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08L77/00, C08L53/02, C08L71/12, C08K3/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08L77/00-77/12, C08L53/00-53/02, C08L71/00-71/14,
C08K3/00-13/08

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 8-217972 A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 27 August, 1996 (27.08.96), Claim 1; Par. Nos. [0006], [0011], [0013], [0030]; example 11 (Family: none)	1-14, 17-20
Y	JP 2003-64255 A (Mitsubishi Engineering-Plastics Corp.), 05 March, 2003 (05.03.03), Claim 2; Par. Nos. [0012], [0013], [0040], [0042]; table 2 (Family: none)	1-14, 17-20

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
02 December, 2004 (02.12.04)

Date of mailing of the international search report
28 December, 2004 (28.12.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/013653

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 6-157894 A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 07 June, 1994 (07.06.94), Claim 1; Par. Nos. [0011], [0012], [0014], [0017], [0024]; table 1 (Family: none)	1-14, 17-20
Y	WO 2002/094936 A1 (Asahi Kasei Chemicals Corp.), 28 November, 2002 (28.11.02), Claim 1; page 12, lines 19 to 28 & US 2004/0143061 A1	6, 11
Y	JP 2001-503463 A (BASF AG.), 13 March, 2001 (13.03.01), Page 31, line 14 to page 32, line 10 & WO 1998/020074 A1 & EP 0935638 A	1-20
P, X	JP 2003-277602 A (Asahi Kasei Corp.), 02 October, 2003 (02.10.03), Claim 2; Par. Nos. [0001], [0006], [0007], [0018], [0020] (Family: none)	1-5, 7-14, 17-20
A	JP 8-319385 A (Idemitsu Petrochemical Co., Ltd.), 03 December, 1996 (03.12.96), Claim 1; Par. No. [0038] & WO 1996/037552 A1 & EP 0775728 A1	1-20

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08L77/00, C08L53/02, C08L71/12, C08K3/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08L77/00-77/12, C08L53/00-53/02
C08L71/00-71/14, C08K3/00-13/08

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2004年
日本国実用新案登録公報	1996-2004年
日本国登録実用新案公報	1994-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 8-217972 A (旭化成工業株式会社) 1996. 08. 27, 請求項1, 【0006】, 【0011】, 【0013】, 【0030】, 実施例11 (ファミリーなし)	1-14, 1 7-20
Y	JP 2003-64255 A (三菱エンジニアリングプラスチ ックス株式会社) 2003. 03. 05, 請求項2, 【001 2】, 【0013】, 【0040】, 【0042】, 表2 (ファ ミリーなし)	1-14, 1 7-20

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に関する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

02.12.2004

国際調査報告の発送日

28.12.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

加賀 直人

4 J

3347

電話番号 03-3581-1101 内線 3455

C (続き) 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 6-157894 A (旭化成工業株式会社) 1994. 06. 07, 請求項1, 【0011】, 【0012】, 【0014】, 【0017】, 【0024】, 【表1】 (ファミ リーなし)	1-14, 1 7-20
Y	WO 2002/094936 A1 (旭化成ケミカルズ株式会 社) 2002. 11. 28, 請求項1, 第12頁19-28行 & US 2004/0143061 A1	6, 11
Y	JP 2001-503463 A (ビーエーエスエフ アクチェ ンゲゼルシャフト) 2001. 03. 13, 第31頁14行-第3 2頁10行 & WO 1998/020074 A1 & EP 0935638 A	1-20
PX	JP 2003-277602 A (旭化成株式会社) 2003. 10. 02, 請求項2, 【0001】, 【0006】, 【0007】, 【0018】, 【0020】 (ファミリーなし)	1-5, 7- -14, 17 -20
A	JP 8-319385 A (出光石油化学株式会社) 1996. 12. 03, 請求項1, 【0038】 & WO 19 96/037552 A1 & EP 0775728 A1	1-20

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER: _____**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.